

POWERED BY **Dialog**

Mfr. of stretched extruded polyolefin compsns. - from molten mixt. comprising polyolefin, high density inorganic filler and plasticiser, which is first extruded as pellets

Patent Assignee: DAINIPPON TORYO KK; MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO LTD

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
JP 53102381	A	19780906				197841	B
JP 80024407	B	19800628				198030	

Priority Applications (Number Kind Date): JP 7716984 A (19770218)

Abstract:

JP 53102381 A

The process comprises preparing pellets by (1) blending uniformly 26-69.9 wt. % polyolefin resin (e.g. high or low density polyethylene, polypropylene, polybutene, etc. or olefin-contg. copolymers), 3.0-70. % high density inorganic filler (e.g. lead oxide, zinc oxide, barium sulphate, calcium carbonate, boron cpds. titanium oxide, etc. having particle size of 1-10 m and a size distribution of 10-100 m of <20 wt. %) and 0.1-4 wt. % of a plasticiser (e.g. phthalate esters, e. g. DMP, DBP, DOP, DIDP, DNP, etc., phosphate esters, e.g. TCP, TOC, TPP, etc. poly-carboxylate esterS, e.g. TOT, etc.) (2) extruding the molten mixt. and pelletising the extrudate; (3) extruding the molten pellets as such or mixed uniformly with a polyolefin resin; and (4) stretching the extrudate.

The stretched polyolefins have a high density and are used to make fishing nets, etc.

Derwent World Patents Index

© 2005 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 2060720

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑩特許出願公開
昭53—102381

⑤Int. Cl.² 識別記号 ⑥日本分類 庁内整理番号 ③公開 昭和53年(1978)9月6日
B 29 D 27/00 25(5) K 4 6613—37
D 01 F 6/30 // 42 D 21 7445—47 発明の数 1
C 08 L 23/00 25(1) C 111 6358—48 審査請求 有

(全 7 頁)

④ポリオレフィン延伸成形物の製造方法

⑦発明者 大矢正人

名古屋市中川区牛立町1の23

②特 願 昭52—16984

⑦出 願 人 大日本塗料株式会社

②出 願 昭52(1977)2月18日

大阪市此花区西九条6丁目1番
124号

⑦発明者 橋本城次

同

三菱油化株式会社

四日市市東邦町1番地 三菱油
化株式会社樹脂研究所内

東京都千代田区丸の内2丁目5
番2号

同

藤井聡

④代理人 弁理士 中村稔 外4名

愛知県西春日井郡師勝町大字鹿
田3611の1

明 細 書

1. 発明の名称 ポリオレフィン延伸成形物の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) ポリオレフィン樹脂、高比重無機充填材粉末および可塑剤を均一混合し、その混合物を熔融押出しし、ペレット化した後、熔融押出しするか、又は即記ペレットにポリオレフィン樹脂を均一混合した後、熔融押出し、延伸することを特徴とする高比重ポリオレフィン延伸成形物の製造方法。

(2) ポリオレフィン延伸成形物が、ポリオレフィン樹脂26～69、9重量部、高比重無機充填材粉末3.0～7.0重量部および可塑剤0.1～4重量部であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の高比重ポリオレフィン延伸成形物の製造方法。

(3) ポリオレフィンが高密度ポリエチレンまたはポリプロピレンであることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の高比重ポリオレフィン延

伸成形物の製造方法。

(4) 可塑剤がフタル酸エステルであることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の高比重ポリオレフィン延伸成形物の製造方法。

(5) 可塑剤がフタル酸ジ-2-エチルヘキシルであることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の高比重ポリオレフィン延伸成形物の製造方法。

(6) 高比重無機充填材粉末が鉛酸化物粉末であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の高比重ポリオレフィン延伸成形物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は高比重、高強度のポリオレフィン延伸成形物の製造方法に関する。

従来、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンには機械的強度、耐薬品性、耐水性、耐腐食性、成形性等が優れていることから、ロープ、漁網等の水産資材に使用されていた。しかしながらポリオレフィンは比重が0.90~0.97と低いため比重の大きいことが要求される用途例えば沈降力の必要な網、流し網、巻き網等の下綱ロープ、定置網などにはそれ単独では使用出来ない欠点があつた。

そこで比重の小さい漁網を水中に沈めるためにロープに重錘を用いた形態のものや、ロープの芯に鉛粒状体を押し込んだもの、その他、鉛粒にプラスチックを被覆しそれを心索とする形態のものが提案されているが、網の仕立て加工が面倒な上、取扱いが不便であり、その上強度的にも弱く切断しやすいという欠点があつた。

これらの欠点を解決し、かつポリオレフィンの

前記各増長所を生かしつつ、高比重のポリオレフィン延伸成形物を得るために、ポリオレフィンと酸化鉛粉末とを均一に混合し、この混合物質を樹脂押し出し後、延伸する工程からなるポリオレフィン延伸成形物の製造方法が提案されている。(特公昭47-29375号)

しかしながらポリエチレン、ポリプロピレン等の高結晶性ポリオレフィンは、高濃度の無機充填材を配合する事により延伸性が低下し、延伸工程が難しくなると共に配向性が阻害され、樹脂本来の性質が発現されない傾向があつた。

特にモノフィラメントのように高延伸成形物の製造において延伸工程における糸切れ等のトラブルをはじめ、モノフィラメントの引張り強度の低下ならびに意図する高比重延伸成形物が得られないというようなことが屢々あつた。

例えば、前記特許公報の実施例1に記載の比重1.41のペレットを、モノフィラメント用押し出し機で240℃で樹脂押し出し、延伸すると、モノフィラメントの比重はペレット比重し比重が大きく

低下するという短所を有していた。しかしてこの傾向は延伸倍率が高い程著しいということが判明した。

そこでこの原因を究明すべく鋭意研究を重ねたような知見を得た。すなわち前記モノフィラメントの横断面を電子顕微鏡で観察したところ、モノフィラメント中の鉛酸化物粉末を核として目玉状の空腔部(ボイド)の発生が随所に見られ、その発生原因は押し出し混練時の泡の巻きこみ、ならびに延伸時のボイドの発生に起因することが判明した。

その結果前記特許公報に記載の方法により鉛酸化物粉末含有のペレットを樹脂押し出し、延伸すると、モノフィラメントの比重がペレットの時に比較して大きく低下し、さらに糸切れが頻発し連続押し出し、延伸性が悪く、強度も悪くなるのである。

本発明は、前記従来のポリオレフィン延伸成形物の製造方法の欠点を解決したものであり、ポリオレフィン延伸成形物の比重を低下させることなく強度のある高比重ポリオレフィン延伸成形物を

得る製造方法を提供するものである。

すなわち本発明は、ポリオレフィン樹脂、高比重無機充填材粉末および可塑剤を均一に混合し、その混合物を樹脂押し出しし、ペレット化した後、樹脂押し出しするか、又は前記ペレットにポリオレフィン樹脂を均一に混合した後、樹脂押し出し、延伸することを特徴とする高比重ポリオレフィン延伸成形物の製造方法に関する。

本発明の重要な特徴は、ポリオレフィン樹脂と高比重無機充填材粉末との混合物に可塑剤を添加する事にある。該可塑剤を添加することにより高比重無機充填材粉末の界面とポリオレフィン樹脂の間は良くなり親和性が向上し、押し出し混練時の泡の巻き込みを防ぐことが可能となり、また延伸時のボイドの発生を少なくする事が出来るのである。従来ポリオレフィン樹脂と可塑剤とは親和性が悪いため両者を併用することは考えられていなかったが、本発明においてポリオレフィン樹脂と高比重無機充填材粉末との混合物に可塑剤を添加することにより、前記の如き効果が得られた。

とは異くべきことであつた。

なお、従来から一般に使用されているステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の金属石けん等の滑剤は、実験の結果ポリオレフィン樹脂に高比重無機充填材粉末を均一に分散させる目的には効果的であるが、一方ではポリオレフィン樹脂と高比重無機充填材粉末との界面での親和性を阻害し、界面剝離現象を引き起こし、そのため気泡が増加し最終的には、モノフィラメントの比重が大幅に低下するので不適であることが判明した。

以下、本発明を更に具体的に説明する。

本発明において使用する前記ポリオレフィン樹脂としては、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のホモポリマーならびにエチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、プロピレン-アクリル酸共重合体、プロピレン-アクリル酸エステル共重合体等のオレフィンとのコポリマー、ならびにオレフィンと他の重合性単量体とのコポリマー、あるいは、これら樹

脂を二種以上を併用したマルチンデブラス（以下M.Iと略記）0.1〜30のものが代表的なものとして挙げられる。

特にM.I 0.2〜10の高密度ポリエチレン、M.I 1〜10のポリプロピレンが機械的強度、延伸加工性などの点から望ましい。

これらポリオレフィン樹脂は粉末状またはペレット状で用いられる。

本発明において使用する高比重無機充填材としては、鉛酸化物、亜鉛華、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、ホウ酸化合物、酸化チタン等がその代表的なものとして挙げられる。該無機充填材の粉末の平均粒径は1〜10ミクロン程度のもので10〜100ミクロンのものが20重量%以下のものが望ましい。

高比重無機充填材としては比重が3以上のものが、就中比重の大きい鉛酸化物が望ましい。

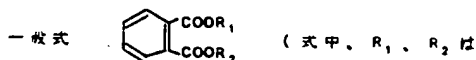
鉛酸化物粉末としては亜酸化鉛、一酸化鉛、二酸化鉛、四三酸化鉛等が挙げられるが価格などの点から一酸化鉛（リサージ）、四三酸化鉛（鉛丹）

が望ましい。

なお鉛酸化物は製造時もしくは保存時、水分等の影響により酸化反応あるいは結晶構造の転移により変質し固まる現象があるため本発明に使用する鉛酸化物は純物質を含まない均質なものが好ましい。

また鉛酸化物中の鉛金属分は混練押出しの工程中にしばしば変質し、スクリーンメッシュの目詰りや糸切れを誘発するので極力少ないものを使用すべきである。

本発明において使用する可塑剤としては、



同一であることを妨げず、かつ炭素数が1〜20コのアルキル基を示す。)で表されるフタル酸エステル類、就中フタル酸ジメチル(DMP)、フタル酸ジブチル(DBP)、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル(DOP)、フタル酸ジイソデシル(DIDP)、フタル酸ジノニル(DNP);リン酸トリクレゾール(TCP)、リン酸トリオクタ

ル(TOP)、リン酸トリフェニル(TPP)等のリン酸エステル類;トリメリット酸トリオクタール(TOT)等の多価カルボン酸エステル類あるいは、これらの可塑剤の二種以上を併用したものが代表的なものとして挙げられる。

次に前記フタル酸エステルは、ポリオレフィン樹脂および高比重無機充填材粉末との親和性が高いため、前記気泡の侵入、ボイドの発生が極めて少なく、そのため糸切れが少なくまた成形性が良好で、従つて出来上つたモノフィラメントは機械的強度が優れ、かつ高比重のものが得られるという長所を有する。就中フタル酸ジ-2-エチルヘキシルは臭気が少ないため作業上望ましいという特長を併せ有する。

本発明の高比重ポリオレフィン延伸成形物の組成成分の配合割合は、ポリオレフィン樹脂26～69、9重量部、高比重無機充填材粉末30～70重量部および可塑剤0、1～4重量部である。前記配合割合に於て、高比重無機充填材粉末の使用量が30重量部以下になると、本発明の目的である高比重のポリオレフィン延伸成形物が得られない。また70重量部以上になるとモノフィラメント製造時の延伸性が大きく低下し、得られたモノフィラメントの機械的強度も悪くなり望ましくない。

影響を及ぼすので溶融押出し機はメント式のものの使用が望ましい。なお、押出したストランドを水冷却する場合、水分の除去を完全にすることが必要である。前記に於て水分が残っていると押出しする際発泡して延伸時の糸切れ、物性低下等の原因となる。ストランドはカットイングし、ペレットとするが、その大きさは、円筒状の場合、直径4mm以下、長さ6mm以下程度のものが望ましい。それより大きくなると押出し延伸の際にサージングのおそれがある。得られたペレットはモノフィラメント用押出し機で、シリンダー温度約150～270℃、ダイス温度200～280℃の条件で押出し、延伸する。なお、前記押出し条件は、ベースとなる樹脂により前記範囲内で若干異なる。延伸は無熱浴中で約5～15倍に伸ばす。

また、本発明の高比重ポリオレフィン延伸成形物は、次のようにしても製造出来る。すなわち、前記方法で高比重無機充填材粉末、可塑剤の含有量が高濃度のペレット（以下マスターバッチペレットという）を製造し、これに粉末またはペレ

前記に於て可塑剤の使用量が0、1重量部以下になると延伸時のボイドの発生を防ぐ効果が少なくなり好ましくない。一方、4重量部以上になると得られたモノフィラメントの物性が低下するので望ましくない。これらの点から約0、5～2重量部が適当である。

本発明に於ては、必要に応じて前記混合物に対し、顔料、充填剤、安定剤、帯電防止剤等を添加することが出来る。但し、モノフィラメントの物性、成形性に影響を及ぼさない材料を選ぶ事が必要である。

本発明の高比重ポリオレフィン延伸成形物は、例えば次のような方法により製造される。

ポリオレフィン樹脂、高比重無機充填材粉末および可塑剤を、ミキサー、ニーダー等の通常の混合用機械で約30分～2時間程度混合した後、溶融押出し機で、シリンダー部の温度約150～250℃、ダイス温度200～280℃で押出し、ペレット化する。その際、混合物中への気泡の巻き込みがあると、比重、物性、延伸性に大きな悪

ト状のポリオレフィン樹脂を添加均一混合し、モノフィラメント用押出し機で前記と同様な条件で溶融押出し、延伸することが出来る。

この方法で製造すると延伸性は大きく向上し、機械的強度、比重の大きいポリオレフィン延伸成形物が得られる。

これらの点を踏まれば、前者の方法すなわち全組成物を同時に混合した後ペレット化し、溶融押出し、延伸する方法より一般に後者の製造方法の方が優れているといえる。

尚、後者の方法の場合、マスターバッチペレット中に於けるポリオレフィン樹脂、高比重無機充填材粉末、可塑剤の配合割合および後添加するポリオレフィン樹脂の量を調節する事により、最終的に得られる組成物の配合比を前記所望の範囲内にする。

更に具体的に述べると、マスターバッチペレット中の高比重無機充填材粉末の含有量は約5重量部以下、後添加するポリオレフィン樹脂は全組成物に対し5重量部以下、好ましくは20

〜6.5重量部の範囲が適当である。このような範囲では特に延伸性が向上し、また機械的強度、比重の大きいポリオレフィン延伸原料が得られる。

以下本発明を実施例により説明する。

実施例1

高密度ポリエチレン粉末 47.2重量部

(比重0.95, M.T.O.8)

一酸化鉛粉末(平均粒径7 μ) 51.8重量部

DOP 1.0重量部

上記組成物をニーダーで十分撹拌混合した後、ペント孔付溶融押出し機で、シリンダー温度190〜230℃、ダイス温度230℃にて、2回連続押出し、押出されたストランドをカッティングし、ペレット化した。なお、1回目の押出しは、水分の巻き込みを防ぐため押出されたストランドは冷却水を通さず、直接粉砕機にて粉砕し、2回目押出しの際、冷却水を併せてペレット化した。次に得られたペレットを50 ϕ モノフィラメント用押出し機にて押出し、延伸し、モノフィラメントを製造した。なおモノフィラメント用押出し機の押

出し、延伸条件は次の通りとした。

押出し温度 : シリンダー170〜260℃、ダイス265℃

スクリーンメッシュ : 60メッシュ/枚、80メッシュ/枚、60メッシュ/枚のステンレス製スクリーンメッシュをプレカープレート部に付ける。

延伸温度 : 100℃

延伸速度 : 100m/min。

紡糸数 : 30錠

線度 : 1000d

延伸倍率 : 9倍及び10倍

得られたモノフィラメントの物性値及び延伸性を第1表に示す。

比較例1

実施例1においてDOPを添加しない組成物で実施例1と同様にモノフィラメントを製造した。

得られたモノフィラメントの物性値及び延伸性を第1表に示す。

第1表より明らかな如く、本発明の方法により得られたモノフィラメントは、可塑剤を添加していないモノフィラメントに比較し、比重が大きく、また物性、延伸性も優れていた。

第 1 表

項 目	実施例 1		比較例 1	
	9倍	10倍	9倍	10倍
比 重 ¹⁾	1.48	1.42	1.30	1.25
引張り強度 (g/d ²)	2.97	3.28	2.01	2.35
引張り伸度 (%) ²⁾	17.0	13.4	16.8	13.3
縮断強度 (g/d ²)	1.98	1.85	1.63	1.48
縮断伸度 (%) ²⁾	8.8	6.8	9.0	7.3
延 伸 性 ³⁾	*切れ/本	*切れ3本	*切れ/2本	*切れ2.5本

- 第2表に明らかな如く、本発明の方法により得られたモノフィラメントは可塑剤を添加していないモノフィラメントに比較し、伸び率が大きく、また物性、延伸性も優れていた。

ポリプロピレン粉末

(比重0.90、M.16.5) 54.7萬噸部

一氧化鉛粉末 (平均粒徑 7 μ) 44.4 重量部

D O P 0.9 重量部

上記組成物を実施例ノと同様にしてモノフィラメントを製造した。

得られたモノフィラメントの物性値及び延伸性を第2表に示す。

実験例 2 に於いて DOP を添加しない組成物で
実験例 1 と同様にしてモノフィラメントを製造し
た。

得られたモノフィラメントの物性値及び結晶性

項目	実測例 2		比較例 2	
	8倍	9倍	8倍	9倍
延伸倍率	1.37	1.33	1.23	1.21
引張り強度	3.14	3.37	2.17	2.47
引張り伸度	20.3	17.5	18.9	17.0
折斷強度	2.20	2.35	2.03	2.04
折斷伸度	9.1	8.2	8.7	8.4
延伸性	劣切れなし	劣切れ/本	劣切れ/本	劣切れ/4本

高密度ポリエチレン粉末

(比重0.95、M.I 0.8) 40重量部

四三氧化鉛粉末 (平均粒径 7μ) 59 重量部

D O P / 萬書經

上記組成物を実施例ノと同様にして延伸倍率9倍のモノフィラメントを製造した。

得られたモノフィラメントは比重1.64、引張り強度2.208/d、結節強度1.308/dであり、延伸押出し延伸性も極めて良好であつた。

低密度ポリエチレン粉末

(比重0.95、M.10.8) 27.2重骨部

ポリプロピレン粉末

(比重0.90、M.16.5) 20 重量%

一氧化鉛粉末 (平均粒径 2μ) 5/、8重量部

上記組成物を実施例1と同様にして延伸倍率9倍のモノフィラメントを製造した。

得られたモノフィラメントは比重1.44、引強

り強度 $3.088/d$ 、結節強度 $1.958/d$ であり、延伸時の糸切れもなく、連続押出し延伸性も良好であつた。

実施例5

実施例1において使用した高密度ポリエチレン粉末 24.5 重量部、一酸化鉛粉末 74 重量部、DOP 1.5 重量部からなる組成物を実施例1と同様にしてペレット化し、マスターバッチペレットとした。

マスターバッチペレット 70 重量部に、上記高密度ポリエチレン粉末のペレット 30 重量部を添加、混合し、最終的に実施例1の配合と同一とし、実施例1と同様にして延伸倍率 9 倍のモノフィラメントを製造した。

得られたモノフィラメントは比重 1.52 、引張り強度 $3.208/d$ 、結節強度 $2.148/d$ であり、連続 10 時間押出し延伸した際、延伸時の糸切れがなかつた。

実施例6

実施例2において使用したポリプロピレン粉末

24.5 重量部、一酸化鉛粉末 74 重量部、DOP 1.5 重量部からなる組成物を実施例1と同様にしてペレット化し、マスターバッチペレットとした。

マスターバッチペレット 60 重量部に、上記ポリプロピレン粉末のペレット 40 重量部を添加、混合し、最終的に実施例2の配合と同一とし、実施例1と同様にして延伸倍率 9 倍のモノフィラメントを製造した。

得られたモノフィラメントは比重 1.40 、引張り強度 $3.558/d$ 、結節強度 $2.458/d$ であり、連続 10 時間押出し延伸した際、延伸時の糸切れがなかつた。